

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-502049

(43) 公表日 平成10年 (1998) 2月24日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 7 C 19/08		7106-4H	C 0 7 C 19/08
17/158		7106-4H	17/158
51/235		2115-4H	51/235
53/21		2115-4H	53/21
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	7419-4H	C 0 7 B 61/00 3 0 0
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 22 頁)			

(21) 出願番号 特願平4-503653
(86) (22) 出願日 平成3年 (1991) 12月19日
(85) 翻訳文提出日 平成6年 (1994) 6月20日
(86) 国際出願番号 PCT/SU91/00266
(87) 国際公開番号 WO93/12059
(87) 国際公開日 平成5年 (1993) 6月24日
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), JP, US

(71) 出願人 スキビダ, イリーナ・ペトロヴ
ロシア連邦117071 モスクワ, レニンスキ・
プロスペクト, ドム 18, クヴァルツィーラ
57
(71) 出願人 サカロフ, アンドレイ・ミカイロヴィッチ
ロシア連邦117279, モスクワ, プロフソジュ
ズナヤ・ウーリツァ, ドム 97, クヴァル
ツィーラ 270
(72) 発明者 スキビダ, イリーナ・ペトロヴ
ロシア連邦117071 モスクワ, レニンスキ・
プロスペクト, ドム 18, クヴァルツィーラ
57
(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 α -置換 ω -ヒドロパーフルオロアルカン類の製造方法

(57) 【要約】

一般式 $H(CF_nCF_2)_nR$ [式中、Rは、HまたはC
OOHであり、 $n=1\sim 10$ である。] で表される α -
置換 ω -ジヒドロパーフルオロアルカン誘導体の製造方
法は、有機溶剤中、均一触媒とアルカリ剤とを存在さ
せ、酸媒ガスまたは酸媒含有ガスを用いて、 α 、 α 、 ω -
トリヒドロパーフルオロアルコール類を酸化し、従い
て、所望の生成物を単離することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

1. 有機溶剤中で α 、 α 、 ω -トリヒドロパーフルオロアルコール類を酸化し、続いて、所望の生成物を単離することによる、一般式 $H(CF_2CF_2)_nR$ 〔式中、Rは、Hまたは $COOH$ であり、 n は、1～10の整数である。〕で表される α -置換 ω -ジヒドロパーフルオロアルカン類の製造方法において、前記 α 、 α 、 ω -トリヒドロパーフルオロアルコール類の酸化が、均一触媒とアルカリ剤とを存在させ、酸素ガスまたは酸素含有ガスを用いて行われることを特徴とする方法。
2. 前記均一な触媒が、有機酸の銅塩、および、 α -フェナントロリンまたはピピリジンの銅錯体から選択されることを特徴とする。請求項1に記載の方法。
3. 前記アルカリ剤が、水酸化ナトリウムもしくはカリウムまたはカリウム t -ブトキシドであることを特徴とする。請求項1に記載の方法。
4. 前記有機溶剤が、低級脂肪族アルコール類、ジメチルホルムアミドおよびスルホランから選択されることを特徴とする。請求項1に記載の方法。
5. ω -ヒドロパーフルオロカルボン酸類を製造する際に、低級脂肪族アルコール類中、アルカリ剤と α -フェナントロリンまたはピピリジンの銅錯体から選択される触媒とを存在させ、 α 、 α 、 ω -トリヒドロパーフルオロアルコール類の酸化を、温度 $30\sim60^\circ C$ と酸素分圧 $0.5\sim1.5 MPa$ とで、行うことを特徴とする。請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。
6. α 、 ω -ジヒドロパーフルオロアルカン類を製造する際に、極性有機溶剤に可溶な銅塩とジメチルホルムアミドまたはスルホラン中の水酸化カリウムとを存在させ、 α 、 α 、 ω -トリヒドロパーフルオロアルコール類の酸化を、温度 $10\sim40^\circ C$ と酸素分圧 $0.1\sim0.3 MPa$ とで、行うことを特徴とする。請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

ボン酸の製造方法が提案されている(SU, A, No. 314748)。この酸化反応は、出発アルコール1モルに対して、酸化窒素4モルを使用し、温度 $350\sim400^\circ C$ で行われる。奇数個の炭素原子を有する ω -ヒドロパーフルオロカルボン酸の収率は、 ω -ヒドロパーフルオロバレリン酸に対して43.4%であり、 ω -ヒドロパーフルオロエナント酸に対して48.0%であった。したがって、この方法は、所望の生成物を高収率で与えないことがわかる。さらに、この酸化反応は、高温で行われ、 ω -ヒドロパーフルオロカルボン酸類、酸化窒素類、フッ化水素酸および窒素含有酸からなる生成物と酸性混合物の処理には、特殊な耐酸性設備を必要とする。

さらに、水酢酸中の過マンガン酸カリウムを使用しての温度 $50\sim105^\circ C$ におけるテロメリックアルコール類の酸化を含む、一般式 $H(CF_2CF_2)_nCOOH$ 〔式中、 $n=3\sim6$ 〕で表される ω -ヒドロパーフルオロカルボン酸の製造方法が提案されている(US, A, No. 3423417; US, A, No. 3514322およびUS, A, No. 2559629参照)。この発明に従えば、所望の生成物を回収するために、反応混合物は、濾過して二酸化マンガン除去するか、あるいは、二酸化イオウで処理して、 MnO_2 を硫酸マンガンに転化する。ついで、水酢酸は、蒸発によって除去し、残渣は、硫酸で酸性とし、エーテルで抽出する。エーテル抽出物は、蒸留し、酸は、再結晶によって処理する。

この方法は、その複雑な製造工程およびマンガン含有副生成物を大量に生成するゆえに、欠点を有する。さらに、この方法は、工業的な流出液から、重金属(マンガン)化合物を除去するための追加の工程を必要とする。

発明の開示

本発明は、方法を工業的な用途に発展させる上での課題に基づき、製造工程を簡略化し、毒性の原料物質をなんら使用することなく、かつ、毒性の副生成物を形成することなく、オゾン安全性消火剤として使用可能な高純度生成物を高収率で得ることのできる方法を提供することである。

上記課題は、 α 、 α 、 ω -トリヒドロパーフルオロアルコール類の有機溶剤中での酸化剤による酸化反応、続く、所望の生成物の単離を含む、一般式 $H(C$

【発明の詳細な説明】

 α -置換 ω -ヒドロパーフルオロアルカン類の製造方法

発明の分野

本発明は、有機化学分野においてである。さらに詳しくは、本発明は、 α -置換 ω -ヒドロパーフルオロアルカン類の製造方法に関する。

発明の背景

α -置換 ω -ヒドロパーフルオロアルカン類を製造するための方法、例えば、一般式 $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ 〔式中、 $n=1\sim5$ 〕で表される α 、 α 、 ω -トリヒドロパーフルオロアルコール類〔テロメリックアルコール類(telomer ic alcohols)〕の光開始塩素化を含むジヒドロパーフルオロアルカン類の製造方法が当分野で公知である(Brace Neal, O, J. Org. Chem., 1961, 26, No. 10, pp. 4005-4010参照)。反応プロセスは、温度 $10\sim30^\circ C$ で2～7時間進行し、対応するアルデヒド類を形成し、ついで、このアルデヒド類は、50%水酸化カリウム溶液で処理することによって、ジヒドロパーフルオロアルカン類に変換される。

しかし、上記方法は、UV光源および反応性でかつ毒性の塩素媒体の使用に伴う複雑な製造工程を必要とし、そのプロセスを二段階工程で行う必要があるために、欠点を有することが判明している。この方法は、出発原料の転化率が低く(10～25%)、転化されるアルコールの量に関しての所望の生成物の反応収率が非常に低く選択性に乏しい(所望の生成物の収率は、課せられるアルコール基準で17%未満である)。また、アルデヒド類の形成には、 HCl ガスの発生を伴い、そのために、さらに、中和工程を追加する必要がある。上記理由により、この方法は、工業的な用途がない。

種々の酸化剤を使用する α 、 α 、 ω -トリヒドロパーフルオロアルコール類〔テロメリックアルコール類〕の酸化反応を含む、 ω -ヒドロパーフルオロカルボン酸類を製造するための方法も当分野で公知である。

酸化窒素によるテロメリックアルコール類の酸化反応を含む、式 $H(CF_2CF_2)_nCOOH$ 〔式中、 $n=1\sim4$ 〕で表される ω -ヒドロパーフルオロカル

$F_2CF_2)_nR$ 〔式中、 $R=H$ または $COOH$ および $n=1\sim10$ 〕で表される α -置換 ω -ヒドロパーフルオロアルカン類の製造方法において、均一な触媒およびアルカリ剤を存在させ、 α 、 α 、 ω -トリヒドロパーフルオロアルカン類を酸素または酸素含有ガスで酸化することを特徴とする方法によって解決される。

均一な触媒としては、好ましくは、有機または無機酸の銅塩、あるいは、 α -フェナントロリンまたはピピリジンの銅錯体を使用される。

テロメリックアルコール類の酸化を促進するために、好ましくは、水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウムまたはカリウム t -ブトキシドがアルカリ剤として使用される。適当な有機溶剤としては、好ましくは、低級脂肪族アルコール類、ジメチルホルムアミドまたはスルホランが使用される。

ω -ヒドロパーフルオロカルボン酸類の製造において、テロメリックアルコール類の酸化は、好ましくは、低級脂肪族アルコール類中、アルカリ剤と触媒としての α -フェナントロリンまたはピピリジンの銅錯体とを存在させ、温度 $30\sim60^\circ C$ と分圧 $0.5\sim1.5 MPa$ とで行われる。上記条件を使用すると、酸化プロセスを促進し、所望の生成物の収率および純度を向上させる。

α 、 ω -ジヒドロパーフルオロアルカン類を調製するには、 α 、 α 、 ω -トリヒドロパーフルオロアルコール類の酸化反応は、好ましくは、極性有機溶剤に可溶な銅塩とジメチルホルムアミドまたはスルホラン中の水酸化カリウムとを存在させ、温度 $10\sim40^\circ C$ と分圧 $0.2\sim0.3 MPa$ とで行われる。こうした条件の使用は、反応処理を促進し、所望の生成物の収率および純度を向上させる。

本発明の方法は、 α -置換 ω -ヒドロパーフルオロアルカン類の製造方法を簡略化することが可能で、毒性の出発化合物をなんら使用することなく、かつ、毒性の副生成物を形成することがない。本発明の方法は、工業的な実用性に適し、オゾン安全性消火剤として使用可能な高純度の所望の生成物を高収率で製造することを可能とする。

発明の好ましい実施態様

α -置換 ω -ヒドロパーフルオロアルカン類の製造方法は、以下の通り行う。攪拌機とヒータとを備えた化学反応器に、有機溶剤に溶かしたテロメリックア

ルコールを入れる。溶剤として、好ましくは、低級脂肪族アルコール類、ジメチルホルムアミドまたはスルホランが使用される。上記溶剤は、腐食性で、触媒、出発原料および反応生成物に対して優れた溶解力を示す。続いて、均一な銅塩溶液を反応器に入れる。均一な銅塩溶液としては、有機または無機塩の銅塩、または、 α -フェナントロリンもしくはピピリジンの銅錯体が挙げられる。触媒を完全に溶解するには、アルカリ剤、例えば、顆粒または微粉末形態の水酸化ナトリウムもしくはカリウム、または、粉末としてのカリウム t -ブトキシドが反応混合物に加えられる。

原料を入れたら、サーモスタット制御とスターラとを作用させ、加圧した酸素または空気を反応器に入れる。反応は、室温で進行する。所望生成物としての ω -ヒドロパーフルオロカルボン酸類の製造においては、それらの収率を向上させ、原料の酸化を促進するために、反応は、好ましくは、低級脂肪族アルコール類中に、アルカリ剤と α -フェナントロリンまたはピピリジンのCu錯体とを存在させ、温度30~60℃と分圧0.5~1.5MPaとで行う。

α 、 ω -ジヒドロパーフルオロアルカン類の製造において、本反応方法は、極性溶剤中に銅塩、好ましくは、ジメチルホルムアミドまたはスルホラン中に水酸化カリウムを存在させ、温度10~40℃と分圧0.1~0.3MPaとで行う。

所望の生成物は、蒸留によって反応混合物から分離し、残渣は、水で洗い、水相は、分離する。その結果、98%より高い純度を有する所望の生成物が得られる。

所望の生成物の収量は、理論値の約94%である。

本発明を理解しやすくするために、 α -置換 ω -ジヒドロパーフルオロアルカン類の製造方法の例およびそれらの特性決定を以下に示す。

実施例 1

攪拌機とジャケットとを備えたスチール製の反応器に、 $\text{CuCl}_2 \cdot (5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l})$ および α -フェナントロリン $(1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l})$ のイソブチルアルコール60ml溶液を入れた。しかる後、 α 、 ω -トリヒドロパーフルオロプロパノール（テロメリックアルコール、 $n=1$ ）59.4g(0.45mol)と順

4時間行った。

その結果、 ω -ヒドロパーフルオロプロピオン酸70.0gが得られた。テロメリックアルコールの転化率は、55.0%で、転化されたアルコール基準で、標記酸収率は、75.0%であった。

実施例 4

α 、 ω -トリヒドロパーフルオロペンタノール66.2g(0.285mol)をテロメリックアルコール($n=2$)として使用し、 $\text{CuCl}_2 \cdot (5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l})$ と α -フェナントロリン $(5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l})$ とをイソブタノール60mlに含有する溶液および水酸化ナトリウム10g(0.25mol)をこれに加えた以外は、実施例1の処理操作を繰り返した。酸化反応は、温度45℃と圧力0.5MPaとで3.5時間行った。

しかる後、溶剤と未反応テロメリックアルコールとは、160℃における還流下、減圧蒸発により反応混合物から除去した。一般生成物中のテロメリックアルコールの含量は、18.2gであった。残渣45.3gは、180℃において濃硫酸(120ml)で分解し、続いて、60mmHgに至るまでの減圧中で、蒸発により、反応混合物から、最終生成物を同時に取り出した。その結果、 ω -ヒドロパーフルオロペンタン酸34.8gが得られた。テロメリックアルコールの転化率は、72.5%であり、転化されたアルコールに関する標記酸の収率は、68.4%であった。

$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{COOH}$ の特性決定: b.p. 165-167℃, $n_D^{20}=1.3172$, $d_4^{20}=1.7167$, 中和当量: 実験値: 249, 計算値: 246.

文献値: b.p. 160-165℃, $n_D=1.3190$, $d_4^{20}=1.710$.

実施例 5

α 、 ω -トリヒドロパーフルオロヘプタノール($n=3$)をテロメリックアルコールとして61.5g(0.185mol)量使用し、 $\text{CuCl}_2 \cdot (1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l})$ と α -フェナントロリン $(1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l})$ とを t -ブチルアルコール65mlに含有する溶液および水酸化ナトリウム6g(0.15mol)をこれに加えた以外は、実施例1の処理操作を繰り返した。酸化反応は、温度45℃と酸素圧力

粒状の水酸化ナトリウム15g(0.375mol)とを反応混合物に加えた。反応混合物を、攪拌下、45℃に保ち、反応器に酸素を圧力0.5MPaで6.5時間導入した。続いて、イソブタノールと未反応フッ素化アルコールとを、150℃における還流下、減圧蒸発によって反応混合物から除去した。一般生成物(overhead product)中のテロメリックアルコールの含量は、29.4gであった。

固体残渣(40.5g)に、硫酸の濃縮した溶液150mlを加え、得られた混合物を温度170℃に加熱し、続いて、約150mmHgまでの減圧で、所望の生成物を同時蒸発(simultaneous evaporation)させた。その結果、 ω -ヒドロパーフルオロプロピオン酸24.5gが得られた。テロメリックアルコール($n=1$)の転化率は、50.5%であり、転化されたアルコールを基準とした標記酸の収率は、73.8%であった。

$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ の特性決定: b.p. 135-137℃, $n_D^{20}=1.3221$, $d_4^{20}=1.5940$, 中和当量: 実験値147, 計算値146.

文献データ: b.p. 132℃/700mmHg, $d_4^{20}=1.563$

実施例 2

α 、 ω -トリヒドロパーフルオロプロパノール（テロメリックアルコール、 $n=1$ ）74.0g, $\text{CuCl}_2 \cdot (2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l})$ と α -フェナントロリン $(2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l})$ とをイソブタノール50mlに含有する溶液および水酸化ナトリウム顆粒2.4gを反応混合物に使用した以外は、実施例1の処理操作を繰り返した。酸化反応は、温度45℃と圧力1.0MPaとで4時間行った。その結果、 ω -ヒドロパーフルオロプロピオン酸18.5gが得られた。テロメリックアルコールの転化率は、35.0%であり、転化されたアルコールの量に関する標記酸の収率は、65.0%であった。

実施例 3

テロメリックアルコール($n=1$)148.0g(1.12mol), $\text{CuCl}_2 \cdot (5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l})$ および α -フェナントロリン $(1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l})$ を含有するイソブタノール溶液180gを使用した以外は、実施例1の処理操作を繰り返した。処理は、水酸化ナトリウム35.0gを存在させ、温度50℃、圧力1.0MPaで

1.0MPaで1.5時間行った。

反応の完了後、溶剤と未反応テロメリックアルコールとは、160℃まで加熱して、減圧蒸発により、反応混合物から除去した。一般生成物中のテロメリックアルコール含量は、5.5gであった。残渣41.5gは、温度185℃において、濃硫酸(120ml)で分解し、続いて、圧力約80mmHgの減圧で、所望の生成物を同時蒸発させた。その結果、 ω -ヒドロパーフルオロエナント酸35.0gが得られた。テロメリックアルコール($n=3$)の転化率は、91.0%であり、転化されたアルコールに関する標記酸の収率は、73.5%であった。

$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{COOH}$ の特性決定: b.p. 145-150℃/150mmHg, m.p. 27.5-29℃.

中和当量: 実験値335, 計算値346.

文献データ: b.p. 190-195℃, m.p. 58-62℃, $n_D^{20}=1.3180$, $d_4^{20}=1.709$.

実施例 6

α 、 ω -トリヒドロパーフルオロヘプタノール（テロメリックアルコール、 $n=3$ ）87.5g, $\text{CuCl}_2 \cdot (2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l})$ と α -フェナントロリン $(2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l})$ とをイソブチルアルコール50mlに含有する溶液および水酸化ナトリウム顆粒8.5gを使用した以外は、実施例5の処理操作を繰り返した。反応処理は、温度50℃と酸素分圧1.0MPaとで行った。反応時間は、2.5時間であった。その結果、 ω -ヒドロパーフルオロエナント酸27.8gが得られた。テロメリックアルコールの転化率($n=3$)は、38.9%であり、転化されたアルコールの量に関する標記酸の収率は、78.0%であった。

実施例 7

α 、 ω -トリヒドロパーフルオロヘプタノール（テロメリックアルコール、 $n=3$ ）61.2g, $\text{CuCl}_2 \cdot (1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l})$ と α -フェナントロリン $(2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l})$ とをイソブタノール65mlに含有する溶液および水酸化ナトリウム6.0gを使用した以外は、実施例5の処理操作を繰り返した。反応処理は、温度45℃と酸素分圧0.1MPaとで3.0時間行った。その結果、 ω -ヒドロパーフルオロエナント酸24.0gが得られた。テロメリックアルコール（

n=

3) の転化率は、77.3%であり、転化されたアルコールの量に関して、標記酸の収率は、48.0%であった。

実施例 8

α, α , ω -トリヒドロパーフルオロヘプタノール122.5g, CuCl_2 ($2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) と α -フェナントロリン ($2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) とをイソブタノール60mlに含有する溶液および水酸化ナトリウム12.0gを使用した以外は、実施例5の処理操作を繰り返した。

反応処理は、温度50℃と酸分圧1.0MPaとで4.5時間行った。その結果、 ω -ヒドロパーフルオロエナント酸43.2gが得られた。テロメリックアルコール ($n=3$) の転化率は、45.0%であり、転化されたアルコールの量に関して、標記酸の収率は、75.0%であった。

実施例 9

α, α , ω -トリヒドロパーフルオロヘプタノール61.2g, CuCl_2 ($1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) とピピリジン ($2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) とを t -ブチルアルコール65mlに含有する溶液および水酸化ナトリウム6.0gを使用した以外は、実施例5の処理操作を繰り返した。

反応処理は、温度45℃と酸分圧1.0MPaとで1.5時間行った。その結果、 ω -ヒドロパーフルオロエナント酸30.4gが得られた。テロメリックアルコール ($n=3$) の転化率は、59.0%であり、転化されたアルコールの量に関して、標記酸の収率は、81.0%であった。

実施例 10

α, α , ω -トリヒドロパーフルオロノナノール ($n=4$) の酸化反応を実施例1に記載したようにして行った。 CuCl_2 ($5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) と α -フェナントロリン ($5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) とをイソブタノール60mlに含有する溶液、テロメリックアルコール ($n=4$) 75.6g (0.175 mol) および水酸化ナトリウム7.45g (0.133 mol) を使用した。本処理は、温度45℃と酸分圧0.5MPaとで3時間行った。

アルコールの量に関する標記酸の収率は、83.0%であった。

実施例 13

α, α , ω -トリヒドロパーフルオロノナノール72g, CuCl_2 ($2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) と α -フェナントロリン ($2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) とをイソプロピルアルコール50mlに含有する溶液および水酸化ナトリウム6.0gを使用した以外は、実施例10の処理操作を繰り返した。

反応処理は、温度50℃と酸分圧1.0MPaとで行った。反応時間は、3.0時間であった。その結果、 ω -ヒドロパーフルオロノナン酸35.6gが得られた。テロメリックアルコール ($n=4$) の転化率は、61.4%であり、転化されたアルコールの量に関する標記酸の収率は、78.0%であった。

実施例 14

α, α , ω -トリヒドロパーフルオロノナノール74g, CuCl_2 ($5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) と α -フェナントロリン ($1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) とを含有するイソブタノール溶液60mlおよび水酸化ナトリウム7.0gを使用した以外は、実施例10の処理操作を繰り返した。

反応温度は、50℃であり、酸分圧は、1.0MPaであった。反応時間は、3時間であった。その結果、 ω -ヒドロパーフルオロニル酸22gが得られた。テロメリックアルコール ($n=4$) の転化率は、50.5%であり、転化されたアルコールの量に関する標記酸の収率は、57.0%であった。

実施例 15

α, α , ω -トリヒドロパーフルオロウンデシルアルコール ($n=5$) の酸化反応を実施例1に記載したと同様に行った。 CuCl_2 ($5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) と α -フェナントロリン ($5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) とをイソブタノール60mlに含有する溶液、テロメリックアルコール ($n=5$) 84.8g (0.16 mol) および水酸化ナトリウム6.0g (0.15 mol) を使用した。

反応処理は、温度45℃と酸分圧0.5MPaとで3.5時間行った。

しかる後、溶剤と未反応テロメリックアルコールとは、温度約180℃における減圧蒸発により反応混合物から除去した。一般生成物におけるテロメリックア

ルアルコールの完了後、溶剤と未反応テロメリックアルコールとは、温度約160℃に

おける減圧下、減圧で蒸発させた。一般生成物におけるテロメリックアルコール ($n=4$) の含量は、33.6gであった。残渣41.0gは、温度175~185℃において、濃硫酸(100ml)で分解し、続いて、約20~35mmHgまでの減圧で、所望の生成物を蒸発させた。その結果、 ω -ヒドロパーフルオロノナン酸36.2gが得られた。テロメリックアルコール ($n=4$) の転化率は、55.6%であり、転化されたアルコールに関する標記酸の収率は、83.5%であった。

$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{COOH}$ の特性決定: $b.p. 138-141^\circ\text{C}/50\text{mmHg}$, $m.p. 63-64^\circ\text{C}$ 。中和当量: 実験値449, 計算値446。

文献によるデータ: $b.p. 220-230^\circ\text{C}$, $m.p. 62-68^\circ\text{C}$ 。

実施例 11

α, α , ω -トリヒドロパーフルオロノナノール76g, CuCl_2 ($5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) と α -フェナントロリン ($1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) とを n -プロピルアルコール50mlに含有する溶液および水酸化ナトリウム6.0gを反応混合物に対して使用した以外は、実施例10の処理操作を繰り返した。

反応温度は、30℃であり、酸分圧は、1.0MPaであった。反応時間は、4時間であった。その結果、 ω -ヒドロパーフルオロニル酸38.2gが得られた。テロメリックアルコール ($n=4$) の転化率は、60.0%であり、転化されたアルコールの量に関する標記酸の収率は、81.5%であった。

実施例 12

α, α , ω -トリヒドロパーフルオロノナノール76g, CuCl_2 ($5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) と α -フェナントロリン ($1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) とをイソプロピルアルコール50mlに含有する溶液および水酸化ナトリウム6.0gを使用した以外は、実施例10の処理操作を繰り返した。

反応は、30℃、酸分圧1.0MPaで行った。反応時間は、2.5時間であった。その結果、 ω -ヒドロパーフルオロノナン酸44.2gが得られた。テロメリックアルコール ($n=4$) の転化率は、67.8%であり、転化されたアル

ルアルコール ($n=5$) の含量は、27.8gであった。残渣56.0gは、温度19

5℃において、濃硫酸(100ml)で分解し、続いて、約30mmHgまでの減圧で、所望の生成物を同時蒸発させた。その結果、 ω -ヒドロパーフルオロウンデカン酸46.2gが得られた。テロメリックアルコール ($n=5$) の転化率は、67.2%であり、転化されたアルコールに関する標記酸の収率は、79.0%であった。

$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{COOH}$ の特性決定: $m.p. 104^\circ\text{C}$ 。

中和当量: 実験値531, 計算値546。

文献によるデータ: $m.p. 100-101^\circ\text{C}$ 。

実施例 16

ステンレス鋼製の2リットル反応器に、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8.5g ($2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) と α -フェナントロリン1.98g ($5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) とを n -ブチルアルコールに含有する溶液0.75リットル (溶液の全体積1270ml) を入れ、続いて、一般式: $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ で表されるテロメリックアルコール類の混合物、すなわち、($n=5$) 5重量%、($n=6$) 85重量%および($n=7$) 10重量%の混合物760gおよび水酸化ナトリウム顆粒44g (1.1mol) をこれに加えた。続いて、攪拌機を作動させ、反応器を酸浴で5MPaに加圧し、反応混合物の初期温度を14℃とした。反応器内の酸浴圧力は、発熱により、徐々に上昇し始め、45分後、63℃に到達した。ついで、反応温度は、低下し始めた。反応器内の温度は、反応開始後45分間にわたって、4.5および5.0MPaに調整し、しかる後、酸浴の供給を停止した。最終的に、反応混合物は、反応器内の酸浴圧力および温度を、それぞれ、4.6MPaおよび53℃として、さらに10分間攪拌した。その結果、反応混合物1393gが得られた。

ついで、溶剤と未反応テロメリックアルコールとを反応混合物から除去した。残渣は、温度195℃において、濃硫酸(100ml)で分解し、続いて、30mmHgまでの減圧で、所望の生成物を同時に取り出した。その結果、中和当量578を有する ω -ヒドロパーフルオロアルカン酸の混合物251gが得られた。テロメ

リックアルコール類の転化率は、46.2%であり、転化されたアルコールに

関する酸の収率は、70.0%であった。

実施例 17

α, α, ω -トリヒドロパーフルオロペンタノールの酸化反応は、 CuCl ($7.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) と α -フェナントリン ($7.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) とをイソブタノール 65 ml に含有する溶液、テロメリックアルコール ($n=2$) 35 g および水酸化カリウム 6 g を反応混合物に対して使用した以外は、実施例 1 の酸化反応と同様に行った。

反応は、温度 15℃ と酸素 1.0 MPa とで 5 時間行った。テロメリックアルコールの転化率は、50%であった。 ω -ヒドロパーフルオロペンタノール酸の収率は、25.6%であった。これは、転化されたアルコールの量に関して 82%であった。

実施例 18

1. 1, 7-トリヒドロパーフルオロヘプタノール H (CF_3CF_2), CH_3OH の酸化反応を実施例 1 に記載したようにして行った。

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.95 g ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$)) と α -フェナントリン (0.2 g ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$)) とをイソブタノール 65 ml に溶解した。得られた溶液に、テロメリックアルコール ($n=3$) (61 g , 0.18 mol) 35 g と水酸化ナトリウム 6 g (0.15 mol) とを加えた。酸化反応は、温度 45℃ と酸素圧力 1.5 MPa とで 1 時間行った。テロメリックアルコールの転化率は、80%であった。 ω -ヒドロパーフルオロヘプタノール酸の収率は、40.2%であった。これは、転化されたアルコールの量に関して 79%であった。

実施例 19

α, α, ω -トリヒドロパーフルオロヘプタノール H (CF_3CF_2), CH_3OH の酸化反応を実施例 1 の酸化反応と同様に行った。 CuCl (0.05 g ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)) と α -フェナントリン (0.2 g ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)) とをイソブタノール 65 ml に溶かした。得られた溶液に、テロメリックアルコール ($n=3$) (61 g , 0.18 mol) 35 ml と水酸化ナトリウム 6 g (0.15 mol) とを加

表 1

α, ω -ジヒドロパーフルオロブタンの最小消火温度についての試験

α, ω -ジヒドロ パーフルオロブタ ンの添加量, 101 シリンダ	α, ω -ジヒドロ パーフルオロブタ ンの含量, 体積%	消火時間 ¹⁾ (秒)
ml	g	
1	2	3
3.0	4.5	5.2
4.0	6.0	6.9
4.5	6.8	8.0
5.0	7.6	8.6
6.0	9.1	10.3
		瞬間
		瞬間

1) キャップで密閉したシリンダ内での揮発性溶剤の自己消火時間 (self-quenching time) - 11.5 秒

実施例 21

蒸気-水ジャケットを備えた 25 dm³ の反応器に、 α, α, ω -トリヒドロパーフルオロヘプタノール H (CF_3CF_2), CH_3OH 9.5 kg、ジメチルホルムアミド 11 kg および $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 18 g ($4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$) を入れた。得られた混合物を攪拌し、 NaOH 1.5 kg (60 g/l) をこれに添加した。出発原料の添加完了後、反応器を、攪拌下、1 時間、酸素で加圧し、その内部の圧力を約 0.1 MPa に、内部温度を 30~40℃ に保持した。

その結果、 α, ω -ジヒドロパーフルオロヘキサノール H (CF_3CF_2), H (b.p. 90-95℃) 4.9 kg が反応混合物から蒸留された。テロメリックアルコールの転化率は、90%であり、選択率は、60%であった。所望の生成物の収率は、理論値の 54%であった。

このようにして得られた α, ω -ジヒドロパーフルオロヘキサンは、実施例 20 に記載したようにして、オゾン安全性消火剤としての性質を試験した。

えた。

酸化反応は、温度 45℃ と酸素圧力 1.5 MPa とで 1 時間行った。テロメリックアルコールの転化率は、78%であった。 ω -ヒドロパーフルオロヘキサノール酸の収率は、40.7%であった。これは、転化されたアルコール基準で 82%であった。

実施例 20

サーモスタット制御器とマグネチックスターラとを備えたガラス反応器に、 α, α, ω -トリヒドロパーフルオロペンタノール H (CF_3CF_2), CH_3OH 6 g、スルホラン 6.4 g および $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($5 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ ($3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$)) を入れ、得られた混合物を攪拌した。触媒の溶解後、 NaOH 顆粒 (50 g/l) を反応混合物に加えた。ついて、反応器を、攪拌下、酸素圧力 0.1 MPa に酸素で加圧し、反応温度を 50℃ に維持した。反応は、2 時間行った。ついて、得られた生成物を反応混合物から蒸発によって取り出し、水で洗浄し、水相を分離した。その結果、 α, ω -ジヒドロパーフルオロブタン H (CF_3CF_2), H (b.p. 45℃) 2.36 g を得た。テロメリックアルコールの転化率は、56%であった。所望の生成物の形成選択率は、80%であった。標記生成物の収率は、理論値の 44.8%であった。

このようにして得られた α, ω -ジヒドロパーフルオロブタンは、以下の処理操作に従い、オゾン安全性消火剤として試験した。

温度 80~90℃ に加熱した金属製の蒸発缶を 10 リットルのコンテナ内に置き、ついて、透明なキャップで気密密閉した。缶の底部に、キャップの導入口を介して、シリンダで、所定量の消火剤を導入した。試験消火剤が気化したら、ガス混合物をシリンダ内に 5 分間ポンプ輸送した。ついて、キャップを外して、燃焼抑制性溶剤 (burning spirit) を入れたトレーをコンテナ内に入れた。火災の先端がネックとなる平面を横切った瞬間から火災が完全に抑制されるまでの火災の鎮火時間を即座に記録した。最小消火温度としては、火災抑制時間が 1 秒となるようなガス濃度を採用した。 α, ω -ジヒドロパーフルオロブタンの最小消火温度について試験した結果は表 1 および表 2 に示す。

試験結果は、表 2 に示した。

実施例 22

反応処理は、実施例 20 に記載したように行った。 α, α, ω -トリヒドロパーフルオロヘキサノール H (CF_3CF_2), CH_3OH 4 g、ジメチルホルムアミド 7 g および $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($7 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$)) を反応器に入れた。触媒を完全に溶解後、微粉 KOH 0.75 g (75 g/l) を反応混合物に加えた。反応は、温度 30℃ と酸素圧力 0.1 MPa とで 2 時間行った。所望の生成物は、蒸留により、反応混合物から取り出した。

その結果、 α, ω -ジヒドロパーフルオロオクタノール H (CF_3CF_2), H 3.3 g が得られた (b.p. 133-135℃)。テロメリックアルコールの転化率は、94%であり、選択率は、95%であった。所望の生成物の収率は、理論値の 89.3%であった。

このようにして得られた α, ω -ジヒドロパーフルオロオクタノールは、実施例 20 に記載したようにして、オゾン安全性消火剤としての性質を試験した。

試験結果は、表 2 に示した。

表 2

α, ω -ジヒドロパーフルオロアルカン類の最小消火温度

実施例 No.	消火剤	最小消火温度	
		g/l	体積%
1	2	3	4
20	$\text{H}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{H}$	0.68	8.0
21	$\text{H}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{H}$	0.72	5.7
22	$\text{H}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_4\text{H}$	0.85	5.1

実施例 23

処理は、実施例 20 に記載したように行った。 α, α, ω -トリヒドロパーフルオロヘキサノール H (CF_3CF_2), CH_3OH 4.0 g、ジメチルホルムアミド 7.0 g および $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5 mg ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)) および NaOH 0.48 g (48 g/l) を反応器に入れた。酸化反応は、温度 60℃ と酸素圧力 0.1 MPa で 17 時間行った。その結果、 α, ω -ジヒドロパーフルオロデカン H

(CF_3CF_2)_nH 1.75gが得られた(m.p. 77-78°C)。テロメリックアルコールの転化率は、98%であり、選択率は、47.5%であった。所望の生成物の収率は、理論値の46.5%であった。

実施例 24

反応処理は、実施例20に記載したように行った。 α, α, ω -トリヒドロパーフルオロトリデカノールH (CF_3CF_2)_nCH₂OH 4.0g、ジメチルホルムアミド7.0g、CuCl₂・2H₂O 1.7・10⁻⁴g(1・10⁻⁴mol)およびKOH(50g/l)を反応器に入れた。酸化反応は、温度15℃と酸液圧力0.1MPaで2.5時間行った。その結果、 α, ω -ジヒドロパーフルオロデカンH (CF_3CF_2)_nH 3.5gが得られた。テロメリックアルコールの転化率は、92%であり、選択率は、95%であった。所望の生成物の収率は、理論値の87.4%であった。

実施例 25

反応処理は、実施例20に記載したように行った。 α, α, ω -トリヒドロパーフルオロプロパノールH (CF_3CF_2)_nCH₂OH 1.5g、ジメチルホルムアミド8.5g、CuCl₂・2H₂O 1.7・10⁻⁴g(1・10⁻⁴mol)およびKOH 70g/lを反応器に入れた。反応温度は、10℃であり、酸液圧力は0.1MPaであった。反応時間は、3.5時間であった。その結果、 α, ω -ジヒドロパーフルオロエタン1.15gが得られた。テロメリックアルコールの転化率は、90%であり、選択率は、85%であった。所望の生成物の収率は、理論値の76.5%であった。

実施例 26

反応処理は、実施例20に記載したように行った。 α, α, ω -トリヒドロパーフルオロヘプタノールH (CF_3CF_2)_nCH₂OH 2.0g、ジメチルホルムアミド8.0g、CuCl₂・2H₂O 1.7・10⁻⁴g(1・10⁻⁴mol)およびKOH 100g/lを反応器に入れた。反応温度は、30℃であり、酸液圧力は0.1MPaであった。反応時間は、0.5時間であった。その結果、 α, ω -ジヒドロパーフルオロヘキサン1.88gが得られた。テロメリックアルコールの転化

率は、100%であり、選択率は、94%であった。所望の生成物の収率は、理論値の94%であった。

実施例 27

反応処理は、実施例20に記載したように行った。 α, α, ω -トリヒドロパーフルオロノノールH (CF_3CF_2)_nCH₂OH 4.0g、ジメチルホルムアミド7.0g、Cu(CH₃COO)₂・1・10⁻⁴g(5・10⁻⁴mol)およびKOH 75g/lを反応器に入れた。

反応温度は、30℃であり、酸液圧力は0.1MPaであった。反応時間は、1時間であった。その結果、 α, ω -ジヒドロパーフルオロオクタン3.36gが得られた。テロメリックアルコールの転化率は、93%であり、選択率は、91%であった。所望の生成物の収率は、理論値の84%であった。

実施例 28

反応処理は、実施例20に記載したように行った。 α, α, ω -トリヒドロパーフルオロノノール4.0g、ジメチルホルムアミド7.0g、*o*-フェントロリンのCu錯体5・10⁻⁴molおよびKOH 75g/lを反応器に入れた。反応温度は、30℃であり、酸液圧力は、0.1MPaであった。反応時間は、1時間であった。その結果、 α, ω -ジヒドロパーフルオロオクタン3.36gが得られた。テロメリックアルコールの転化率は、90%であり、選択率は、93%であった。所望の生成物の収率は、理論値の84%であった。

実施例 29

反応処理は、実施例20に記載したように行った。 α, α, ω -トリヒドロパーフルオロノノール4.0g、ジメチルホルムアミド7.0g、CuCl₂・2H₂O 1.7・10⁻⁴g(1・10⁻⁴mol)およびKOH 75g/lを反応器に入れた。

反応温度は、30℃であった。反応混合物は、空気中、分圧0.3MPaにおいて酸化した。反応時間は、1時間であった。その結果、 α, ω -ジヒドロパーフルオロオクタン3.3gが得られた。テロメリックアルコールの転化率は、96%であり、選択率は、86%であった。所望の生成物の収率は、理論値の82.5%であった。

実施例 30

反応処理は、実施例20に記載したように行った。 α, α, ω -トリヒドロパーフルオロノノール4.0g、ジメチルホルムアミド7.0g、CuCl₂・2H₂O 1.7・10⁻⁴g(1・10⁻⁴mol)およびカリウムターボキシド25g/lを反応器に入れた。反応温度は、30℃であり、酸液圧力は0.05MPaであった。反応時間は、0.3時間であった。その結果、 α, ω -ジヒドロパーフルオロオクタン0.72gが得られた。テロメリックアルコールの転化率は、20%であり、選択率は、89%であった。所望の生成物の収率は、理論値の18%であった。

実施例 31

実施例20のそれと同様な方法において、式H (CF_3CF_2)_nCH₂OH [式中、n=6~10]で表されるテロメリックアルコール類の混合物(n=6, 5重量%; n=7, 25重量%; n=8, 33重量%; およびn=10, 5重量%を含有するテロメリック混合物)、ジメチルホルムアミド7.0g、CuCl₂・2H₂O 1.7・10⁻⁴g(1・10⁻⁴mol)およびKOH 0.4g(40g/l)を反応器に入れた。反応温度は、45℃であり、酸液圧力は0.1MPaであった。酸化時間は、4時間であった。その結果、式H (CF_3CF_2)_nHで表される混合ジヒドロパーフルオロアルカン類3.2gが得られた。得られた組成物は、n=6, 4重量%; n=7, 27重量%; n=8, 32重量%; n=9, 32重量%; n=10, 5重量%を含有した。テロメリックアルコール類の転化率は、95%であり、選択率は、90%であった。所望の生成物の収率は、理論値の80%であった。

産業上の利用可能性

本発明の方法によって製造される α -置換 α, ω -ヒドロパーフルオロアルカンは、単独でも、その混合物としても、オゾン安全性消火剤として使用することができる。加えて、これらは、溶剤、抽出剤としても、モノおよび官能性化合物等の合成における中間体としても使用することができる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/SU 91/00266

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. ⁵ C07C19/08, 17/33, 53/21, 51/235		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int.Cl. ⁵ C07C17/22, 17/33, 19/08, 51/21, 51/235, 53/21		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 3 799 995 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED), 26 March 1974 (26.03.74)	1-6
A	US, A, 4 879 068 (DARIO CHIARINO et al.), 7 November 1989 (07.11.89)	1-6
A	US, A, 4 348 509 (SHELL OIL COMPANY), 7 September 1982 (07.09.82)	1-6
A	US, A, 4 546 203 (AMERICAN HOECHST CORPORATION), 8 October 1985 (08.10.85)	1-6
A	US, A, 4 976 893 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 11 December 1990 (11.12.90)	1-6

<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "T" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family.		
Date of the actual completion of the international search 28 July 1992 (28.07.92)		Date of mailing of the international search report 4 September 1992 (04.09.92)
Name and mailing address of the ISA/ SU		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

フロントページの続き

- (72)発明者 サカロフ, アンドレイ・ミカイロヴィッチ
ロシア連邦117279 モスクワ, プロフソジ
ユズナヤ・ウーリツァ, ドム 97, クヴァ
ルツィーラ 270
- (72)発明者 バクムトフ, ジュリ・レオニドヴィッチ
ロシア連邦514101 ベルム, ウーリツ
ァ・ナクヒモヴァ, ドム 26, クヴァルツ
ィーラ 82
- (72)発明者 デニセンコフ, ウラディミール・フェドロ
ヴィッチ
ロシア連邦614101, ベルム, ウーリツ
ァ・ナヒモヴァ, ドム 26, クヴァルツィ
ーラ 82
- (72)発明者 マルティノヴァ, ニーナ・ペトロヴナ
ロシア連邦614032, ベルム, ウーリツ
ァ・ヤルボルスコゴ, ドム 15, クヴァル
ツィーラ 85